

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 27.703

Classification internationale 09 c // C 08 k



N° 1.459.019

**Pigments modifiés en surface.**

Société dite : SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES SILICATES SPÉCIAUX SIFRANCE résidant en France (Seine).

Demandé le 9 août 1965, à 14<sup>h</sup> 48<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 10 octobre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 47 du 18 novembre 1966.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention est relative à des pigments minéraux finement divisés, se présentant sous la forme de particules, modifiés par des amino-organosilanes, ainsi qu'au procédé de préparation de ces pigments.

Lorsque des pigments minéraux sont modifiés par des silanes conformément à la présente invention, les propriétés qui leur sont conférées sont telles qu'ils peuvent avantageusement être utilisés en tant que charges de résines thermodurcissables telles que les polyuréthanes, les polymères époxy, les polymères de mélamine, les polymères phénoliques, les polymères d'urée-formaldéhyde, les polyesters non-saturés, ainsi que d'autres polymères et élastomères tels que les polyéthylènes, les polypropylènes, les polystyrènes, les polyesters saturés, les polyamides les composés polyvinyliques, les polyisoprènes, les polybutadiènes, les polystyrènes-butadiènes, et analogue.

L'on peut également avantageusement utiliser les pigments modifiés en tant que charges du papier, des peintures, des vernis, des encres et des enduits pour papier.

L'utilisation de ces pigments minéraux finement divisés sous forme particulaire, modifiés, confère des propriétés physiques améliorées aux supports auxquels ils sont incorporés.

Les pigments minéraux modifiés par des amino-organosilanes, présentent une affinité pour les colorants directs et peuvent conférer différentes couleurs à leurs supports.

La présente invention a pour but de pourvoir à des pigments modifiés pouvant notamment être utilisés en tant que charges; elle vise en particulier des pigments modifiés qui peuvent être teints à l'aide de teintures directes et peuvent être utilisés en tant que charges aptes à conférer une couleur.

La présente invention a en outre pour but de pourvoir à des pigments modifiés qui peuvent être utilisés en tant que charges dans des applications

dans lesquelles ils ne donnaient pas satisfaction antérieurement.

La présente invention a pour objet des charges pouvant comporter des liaisons transversales, et capables de conférer une résistance à l'abrasion améliorée, outre qu'elles améliorent d'autres propriétés aux élastomères.

D'autres objets et avantages de l'invention ressortiront de la description qui va suivre.

La demanderesse a connaissance des efforts qui ont été faits dans l'art antérieur pour améliorer les propriétés des pigments de charges, en les modifiant par des organosilanes. Des modifications apportées à des pigments par des silanes organiques donnent lieu à des dispersions améliorées dans des véhicules organiques, mais de telles modifications n'augmentent normalement pas le renforcement des polymères d'addition vinyliques, à moins que l'organosilane porte des types spécifiques de non-saturation qui servent à provoquer une liaison beaucoup plus tenace entre la charge et le véhicule. En tous cas, tous ces pigments modifiés conformément à l'Art antérieur, sont rendus hydrophobes par modification par des organosilanes saturés ou non et, de plus, de tels pigments modifiés par des silanes ne constituent pas des agents de renforcement de valeur dans les résines thermodurcissables saturées.

La demanderesse a trouvé à présent qu'en modifiant les pigments de charges par des amino-organosilanes saturés, l'on améliore le renforcement d'un grand nombre de polymères d'addition vinyliques, et de polymères thermodurcissables, du fait de la formation d'une liaison chimique forte entre le pigment de charge et le polymère. La liaison est créée à l'aide de la surface des pigments, qui est modifiée par les fonctions amines. Il est surprenant de constater que la modification par un amino-organosilane améliore le renforcement tant des polymères d'addition vinyliques que des polymères thermodurcissables.

66 2191 0 73 776 3 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

Le « hi-sil », marque déposée, qui est une silice hydratée précipitée dont les particules présentent de très faibles dimensions;

La « celite », marque déposée, qui est une terre d'infusoires dont le principal constituant est de la silice hydratée;

L'« alumine C », marque déposée, qui est un oxyde d'aluminium hydraté dont les particules présentent de faibles dimensions;

Le « kadox », marque déposée, qui est une charge d'oxyde de zinc;

Le « titanox », marque déposée, qui est un pigment de dioxyde de titane de qualité commerciale;

Le « cab-o-sil », marque déposée, qui est une silice anhydre très finement divisée;

Le « ludox », marque déposée, qui est une silice précipitée dont les particules sont de très faibles dimensions.

Les exemples qui vont suivre illustrent des procédés typiques à l'aide desquels on obtient différents pigments modifiés en surface, conformément à la présente invention.

*Exemple 1.* — L'on dissout 8 g de gamma-aminopropyltriéthoxysilane dans 3,3 litres de benzène dans un ballon à fond rond de 5 l. L'on ajoute à cette solution 400 g de carbone-black, et l'on chauffe à reflux durant 2 h le mélange résultant. Le produit résultant contient 2 % d'agent modificateur rapporté au poids du carbone black.

*Exemple 2.* — L'on modifie du « suprex » par 1,0 % en poids de gamma-aminopropyltriéthoxysilane, en ajoutant la quantité appropriée de l'agent modificateur, et en utilisant l'eau comme solvant, puis en ajoutant l'argile et en chauffant à reflux durant 2 h 1/2. L'on récupère les produits et on les sèche. L'on répète cet exemple en utilisant successivement 2,0 % à 3,0 % de gamma-amino-propyltriéthoxysilane.

*Exemple 3.* — L'on modifie du « zéolex 23 » par 1 % en poids de gamma-aminopropyltriéthoxysilane, en ajoutant le « zéolex » à une solution de l'agent modificateur dans du benzène et en chauffant à reflux durant 2 h 1/2. L'on récupère et l'on sèche le produit.

*Exemple 4.* — L'on modifie le « suprex » par un silane présentant deux fonctions amine, désigné par « Z-6020 », à raison de 1 % de ce dernier, en ajoutant 1,51 kg de « Z-6020 » à 302 kg d'eau, sous agitation. L'on ajoute lentement 150 kg de « suprex » à la solution tout en poursuivant l'agitation jusqu'à ce que l'on ait obtenu une lame homogène d'argile. L'on sèche ensuite la lame d'argile par pulvérisation dans un séchoir pulvérisateur conique de 2,13 m qui fonctionne à une température d'admission de 316 °C et à une température de sortie de 121 °C. L'on obtient une argile finement pulvérisée, chimiquement modifiée. L'on reproduit cet exemple

avec 2,0 % et 3,0 % d'agent modificateur du « suprex ».

*Exemple 5.* — L'on produit l'exemple 4 en utilisant à la place du « Z-6020 », du « Y-2967 » qui est un aminosilane qui est un gamma-aminopropyltriéthoxysilane modifié.

*Exemple 6.* — L'on produit l'exemple 4 en utilisant à la place du « Z-6020 », le « A-1100 » qui est un gamma-aminopropyltriéthoxysilane.

*Exemple 7.* — L'on modifie le « suprex » par 1 % de gamma-aminopropyltriéthoxysilane, en ajoutant 10 g de ce dernier à 3,5 litres de benzène, puis en ajoutant 1 kg de « suprex » et en chauffant le tout à reflux durant 3 h. L'on récupère et l'on sèche l'argile modifiée. L'on reproduit cet exemple en utilisant successivement 2 et 3 % de gamma-aminopropyltriéthoxysilane à la place de 1 %.

*Exemple 8.* — L'on produit l'exemple 7 en utilisant à la place du gamma-aminopropyltriéthoxysilane, le « Z-6020 ».

*Exemple 9.* — L'on reproduit l'exemple 7 en utilisant le « Y-2967 » à la place du gamma-aminopropyltriéthoxysilane.

Les exemples qui précèdent illustrent la facilité avec laquelle on modifie différents pigments minéraux par des amino-organosilanes.

L'on a reproduit les exemples en utilisant chacun des pigments mentionnés plus haut, pour obtenir des pigments modifiés présentant des propriétés analogues à celles décrites ci-après.

Bien que l'on n'ait cité à titre d'exemple que trois agents modificateurs, il va de soi qu'on ne l'a fait que par commodité, tous les agents modificateurs mentionnés dans les présentes demandes étant englobés dans le cadre de la présente invention.

Les propriétés physiques des différents pigments décrits dans la présente demande sont modifiées de façon sensible par le groupe de silanes décrit conformément à la présente invention. Par exemple, lorsque l'on modifie du kaolin, l'on observe un changement extraordinaire de ses propriétés. Là où, antérieurement, le kaolin n'avait pas d'affinité sensible pour les colorants directs, il est à tel point modifié en mettant en œuvre le procédé qui fait l'objet de la présente invention, qu'il peut aisément être teint à l'aide de colorants directs. L'on peut utiliser les kaolins comme charges de polyuréthanes là où on ne pouvait pas les utiliser avant de les modifier, car ils empêchaient la prise en masse du polymère. C'est ce qui ressort du tableau 1 dans lequel l'on a utilisé la formule suivante :

« Vibrathane 5003 » (1).....	100 parties
Acide stéarique .....	0,25 partie
« Di-Cup 40 C » (2).....	5 parties
Argile.....	60 parties

(1) C'est un polyuréthane fabriqué par la Naugatuck Chemical Division de la US Rubber Company.

(2) C'est un agent de polymérisation producteur de liaisons transversales, obtenu par la Hercules Powder Company.

TABLEAU II

Argiles de « SUPREX » modifiées dans du « VIBRATHANE 5003 »

Propriétés physiques	Prise en masse à 152 °C en minutes	Ténacité sans charge	Ténacité à charge de « SUPREX »	Exemple 2		Exemple 4	Exemple 8	Exemple 9
				1 % de modificateur dans l'eau	2 % de modificateur dans l'eau			
Module 200 % .....	30	430	1 270	1 340	2 900	-	2 900	1 710
	60	500	1 310	1 580	2 990	2 890	1 710	-
	75	510	1 330	1 480	2 820	-	2 860	1 840
Module 300 % .....	30	830	1 570	2 070	3 190	-	3 270	2 060
	60	1 050	1 640	2 220	3 340	3 330	3 270	2 090
	75	1 040	1 630	2 520	3 200	-	3 240	2 170
Résistance à la traction .....	80	5 240	4 340	3 680	3 770	2 960	3 470	4 040
	60	4 890	3 850	3 920	3 490	3 620	3 290	3 610
	75	5 320	3 640	3 560	3 510	-	3 240	3 950
Allongement .....	30	500	570	470	425	190	365	560
	60	440	525	450	335	360	315	500
	75	450	505	440	370	-	300	510
Dureté Shore A .....	30	56	72	71	71	75	75	70
	60	59	74	73	73	76	76	71
	75	59	74	73	73	-	76	71
Essai de déchirement d'une pièce en forme de croissant .....	30	65	285	280	238	225	235	303
	60	68	270	230	243	205	193	220
	75	73	243	231	225	-	193	225
Indice d'abrasion, % .....	60	74,8	63,6	77,2	109,5	143,5	131,4	68,2
	75	80,3	62,2	87,4	137,0	105,5	152,1	81,5
Dureté Shore A .....	60	55	71	72	75	76	76	71
	75	56	73	73	75	76	76	72
Abrasion NBS (gomme = 100 %) .....	60	100	85	103	147	192	176	91
	75	107	83	117	183	141	204	109
Déformation par compression, 22 h/70 °C .....	60	5,5	34,0	17,5	11,3	10,1	12,0	25,0
	75	5,1	36,7	16,5	12,0	9,5	11,0	23,9
Viscosité Mooney ML 4. Flambage Mooney MS .....	100	44	60	65	65	83	65	64
	130	23	26	20	16	12,5	18	23

Les résultats font apparaître que le « zéolex 23 » modifié par le gamma - aminopropyltriéthoxysilane prend en masse plus rapidement que le « zéolex 23 » non modifié utilisé comme charge du caoutchouc; de plus son coefficient d'élasticité est supérieur, sa résistance à la traction est augmentée et, sa résistance au déchirement ainsi que sa résistance à l'abrasion sont améliorées.

Il y a lieu de remarquer que les propriétés physiques et les propriétés électriques à l'état humide de résines chargées, peuvent être sensiblement améliorées en traitant les charges conformément à la présente invention.

La demanderesse a trouvé qu'en plus de ce qui a été décrit plus haut, les propriétés des pigments modifiés sont affectées par le solvant mis en œuvre dans leur préparation.

Les propriétés des carbones-blacks, des argiles et des silicates modifiés, dans les styrènes aqueux tels que ceux qui ont été décrits à l'exemple 2, diffèrent de façon sensible des propriétés des mêmes pigments modifiés dans des systèmes non-aqueux du type de ceux décrits aux exemples 1 et 3. Pour démontrer ces différences, l'on a utilisé pour réaliser des composés du caoutchouc à l'aide de la formule ci-après, de l'argile « suprex » conforme à

l'exemple 2 et de l'argile « suprex » modifiée dans un solvant non-aqueux, conformément à ce qui est décrit à l'exemple 7.

	Parties en poids
Feuille fumée (1).....	100
Argile (telle que spécifiée dans le tableau V).....	104
Oxyde de zinc.....	5
Soufre.....	3
Captax.....	1
Acide stéarique.....	4

(1) Caoutchouc naturel.

On mélange les composés dans un broyeur de laboratoire de 15,24 à 30,5 cm, puis l'on fait prendre en masse à 127°C, pour obtenir des prises en masse au bout de 30 mn, 45 mn et 60 mn pour chacun.

Le tableau 5 ci-après compare les coefficients d'abrasion et les taux d'élasticité à 200 % de chacun des matériaux soumis à l'essai.

TABLEAU V

Argile	Coefficient d'abrasion			Module 200 %		
	30'	45'	60'	30'	45'	60'
	%	%	%	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>
« SUPREX » témoin.....	55,0	55,9	53,7	53,20	67,2	69,3
« SUPREX » à 3 % de modificateur (benzène).....	72,8	68,6	65,2	140	144,9	151,9
« SUPREX » à 3 % de modificateur (eau).....	84,6	85,5	70,7	121,8	137,9	139,3

Les résultats mentionnés dans le tableau 5 indiquent clairement que les argiles modifiées conformément à l'invention confèrent aux compositions de caoutchouc des propriétés supérieures lorsqu'elles sont utilisées comme charges dans celles-ci. Ces résultats démontrent également que les argiles modifiées dans un système aqueux confèrent une résistance supérieure à l'abrasion et un taux d'élasticité inférieur à celui des argiles modifiées dans un système non-aqueux.

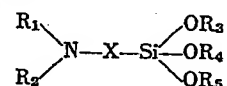
Bien que l'on ait utilisé du caoutchouc naturel dans les formules soumises à l'essai dans le tableau 5, les essais ont également été effectués, avec des résultats analogues, à partir de formules contenant du caoutchouc-styrène-butadiène, des polyuréthanes et du polybutadiène.

Il va de soi que la description qui précède n'a été donnée qu'à titre d'illustration de l'invention et que des variantes peuvent être apportées sans s'écarter de l'esprit de l'invention.

## RÉSUMÉ

L'invention concerne :

1° Un pigment minéral finement divisé sous forme particulaire, modifié en surface par jusqu'à 15 %, par rapport au poids du pigment sec, d'un amino-organosilane de formule :



dans laquelle :

R<sub>1</sub> représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle, aryle, cycloalcoyle ou alcoylaryle;

R<sub>2</sub> représente de l'hydrogène, un radical alcoyle aryle, cycloalcoyle, ou alcoylaryle;

R<sub>3</sub> représente de l'hydrogène, ou un radical alcoyle inférieur, aryle, alcoylaryle inférieur, ou aryl-alcoyle inférieur;

R<sub>4</sub> représente de l'hydrogène, ou un radical al-